

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 7月18日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-209539

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-209539 ]

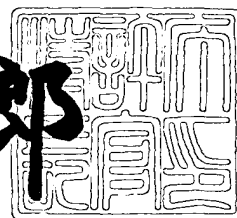
出 願 人  
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 4月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3029593

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2454957

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 吉沢 友海

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 木田 修二

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも 1 層の空隙型の受像層を有する受像シートに、少なくとも樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有するインクを画像様に付与するインクジェット記録方法であって、該インク中の樹脂微粒子の粒子径分布における  $D_{L10}$  と、該受像層を水銀ポロシメーターで測定した時の空隙の細孔径分布における  $D_{M50}$  との差 ( $D_{L10} - D_{M50}$ ) が、170 nm 以下であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 2】 前記  $D_{L10} - D_{M50}$  が、65 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 3】 前記  $D_{L10} - D_{M50}$  が、0 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 4】 前記  $D_{L10} - D_{M50}$  が、20 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 5】 前記インク中の樹脂微粒子の粒子径分布の多分散指数が、0.1 ～ 0.3 であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 6】 前記インク中の樹脂微粒子の平均粒子径が、10 ～ 150 nm であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 7】 前記受像層が、樹脂微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 8】 前記受像層の空隙の細孔径分布における  $D_{M50}$  が、15 ～ 40 nm であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 9】 前記インク中の樹脂微粒子の MFT（最低造膜温度）が、0 ～ 60℃ であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 1 0】 前記受像層の平均面粗さが、1 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 1 1】 前記受像シートの支持体が、熱可塑性樹脂の連続層を有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録方法に関し、詳しくは、酸化性ガス耐性（耐褪色性）、カラーブリード耐性及び光沢性が改良されたインクジェット記録方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。

【0 0 0 3】

特に、最近ではプリンターの高画質化が進み写真画質に到達していることから、受像シートも写真画質を実現し、かつ銀塩写真の風合い（光沢性、平滑性、コシなど）を再現することが求められている。

【0 0 0 4】

銀塩写真の風合いを再現する方法の 1 つとして、受像シートとして支持体上にゼラチンやポリビニルアルコールなどの親水性バインダーを塗設した、いわゆる膨潤型のものが知られているが、この方法では、インク吸収速度が遅い、プリント後に表面がべたつきやすい、保存中に湿度の影響を受けて画像がにじみやすい等の欠点を有している。特に、インク吸収速度が遅いため、吸収される前にインクの液滴同士が混ざり合い、異色間のにじみ（ブリーディング）や同色内の色むら（ピーディング）を発生させやすく、銀塩写真画質の達成は非常に困難である。

【 0 0 0 5 】

特に、水溶性染料インクと空隙型の受像シートとの組み合わせにより、高い光沢性と優れたインク吸収性を達成することができ、画質に関しても写真画質レベルに到達しつつある。

【 0 0 0 6 】

一方、画質の向上に伴い、インクジェット画像の保存性を従来の銀塩写真と比較するようになり、特に、水溶性染料インクにおいては、インクジェット画像の耐水性、滲み耐性の弱さといった色剤の移動を伴う劣化や、耐光性や耐酸化性ガス性の弱さといった色剤の化学反応を伴う劣化が指摘されている。

【 0 0 0 7 】

上記のように、画質を銀塩写真レベルに到達させる試みが数多くなされている。耐光性向上の例としては、特開昭 5 7 - 7 4 1 9 2 号、同 5 7 - 8 7 9 8 9 号、同 5 7 - 7 4 1 9 3 号、同 5 8 - 1 5 2 0 7 2 号、同 6 4 - 3 6 4 7 9 号、特開平 1 - 9 5 0 9 1 号、同 1 - 1 1 5 6 7 7 号、同 3 - 1 3 3 7 6 号、同 4 - 7 1 8 9 号、同 7 - 1 9 5 8 2 4 号、同 8 - 2 5 7 9 6 号、同 1 1 - 3 2 1 0 9 0 号、同 1 1 - 2 7 7 8 9 3 号、特開 2 0 0 0 - 3 7 9 5 1 他多数の技術が開示されている。

【 0 0 0 8 】

空隙型受像シートの場合は、耐光性だけでなく、その空隙構造に起因して有害ガスによる変褪色、いわゆる酸化性ガスによる褪色を起こしやすい問題がある。特に、一般のカラーインクジェットプリンタに採用されているフタロシアニン系水性染料で起こりやすい。

【 0 0 0 9 】

この変褪色のメカニズムは未だ明確にはなっていないが、微細空隙構造は高表面積を有し、かつ用いられている無機微粒子が活性な表面を有しているため、オゾン、オキシダント、 $SO_x$ 、 $NO_x$  など空気中の極微量の活性な有害ガスが染料を分解していると推察している。

【 0 0 1 0 】

変褪色の現象を改善する技術については、例えば、特開昭 6 3 - 2 5 2 7 8 0

号、同 6 4 - 1 1 8 7 7 号、特開平 1 - 1 0 8 0 8 3 号、同 1 - 2 1 6 8 8 1 号、同 1 - 2 1 8 8 8 2 号、同 1 - 2 5 8 9 8 0 号、同 2 - 1 8 8 2 8 7 号、同 7 - 2 3 7 3 4 8 号、同 7 - 2 6 6 6 8 9 号、同 8 - 1 6 4 6 6 4 号等に記載されているが、空隙構造がより微細になる写真画質様の受像シートでは、より劣化しやすい特性にあるため、従来の改良技術では改良の効果が不十分であり、より抜本的な改善が望まれている。

【 0 0 1 1 】

一方、上記の変褪色性を改良する手段の 1 つとして、樹脂微粒子（ラテックスともいう）を、水溶性染料を有するインク中に添加する方法が知られているが、空隙型受像層を有する受像シートに対し、ラテックスを含有するインクを用いて画像印字した際に、カラーブリードが発生しやすくなることが判明した。この現象は、インクが、受像シート上に印字された後、受容層に吸収される過程で、インク中に含まれるラテックスが空隙型受像層表面の空隙部を塞ぐことにより、受像シートのインク吸収能が低下することにより、カラーブリードが発生していると推測している。

【 0 0 1 2 】

また、インクジェット記録方式により、写真様画像を作成する場合、鮮やかな画像を得る観点からは、受像層表面の光沢性が重要な要素となってくる。しかしながら、たとえ空隙型受像層表面の光沢が高くても、ラテックスを含有するインクを用いると、得られる画像の光沢が低下し、鮮やかさの低下を招く結果となる。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、酸化性ガス耐性（耐褪色性）、カラーブリード耐性及び光沢性に優れたインクジェット記録方法を提供することにある。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【 0 0 1 5 】

1. 支持体上に、少なくとも1層の空隙型の受像層を有する受像シートに、少なくとも樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有するインクを画像様に付与するインクジェット記録方法であって、該インク中の樹脂微粒子の粒子径分布における $D_{L10}$ と、該受像層を水銀ポロシメーターで測定した時の空隙の細孔径分布における $D_{M50}$ との差( $D_{L10} - D_{M50}$ )が、170nm以下であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【 0 0 1 6 】

2. 前記 $D_{L10} - D_{M50}$ が、65nm以下であることを特徴とする前記1項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 1 7 】

3. 前記 $D_{L10} - D_{M50}$ が、0nm以上であることを特徴とする前記1または2項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 1 8 】

4. 前記 $D_{L10} - D_{M50}$ が、20nm以上であることを特徴とする前記1または2項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 1 9 】

5. 前記インク中の樹脂微粒子の粒子径分布の多分散指数が、0.1～0.3であることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 0 】

6. 前記インク中の樹脂微粒子の平均粒子径が、10～150nmであることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 1 】

7. 前記受像層が、樹脂微粒子を含有することを特徴とする前記1～6項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 2 】

8. 前記受像層の空隙の細孔径分布における $D_{M50}$ が、15～40nmであることを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法

【 0 0 2 3 】

9. 前記インク中の樹脂微粒子のMFT（最低造膜温度）が、0～60℃であることを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 4 】

10. 前記受像層の平均面粗さが、10nm以下であることを特徴とする前記1～9項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 5 】

11. 前記受像シートの支持体が、熱可塑性樹脂の連続層を有することを特徴とする前記1～10項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 6 】

本発明者らは、水溶性染料インク及び空隙型の受像層を有する受像シートを用いた際の酸化性ガス耐性、カラーブリード、光沢性の改良方法について鋭意検討を行った結果、水溶性染料インクに、予め樹脂微粒子を添加し、受像シートに印字した後、印字されたインク中に含有している樹脂微粒子が受像シート表面に存在し、かつ有機溶剤等の拡散、あるいは蒸発に伴い成膜することにより、ガス等の遮断層を形成し、特に酸化性ガス等に起因する褪色が改良されるものであり、インク中の樹脂微粒子の粒子径分布における $D_{L10}$ と、該受像層を水銀ポロシメーターで測定した時の空隙の細孔径分布における $D_{M50}$ との差（ $D_{L10} - D_{M50}$ ）を特定の範囲とすることにより、上記課題が解決できることを見だし本発明に至った次第である。ここでいう成膜とは、受像シート最表層上に樹脂微粒子が付着し、同時に樹脂微粒子同士が融着して、皮膜化されることを意味する。

【 0 0 2 7 】

更に、粒子径分布の多分散指数が、0.1～0.3である樹脂微粒子を用いること、平均粒径が10～150nmの樹脂微粒子を用いること、受容層にも樹脂微粒子を含有させること、MFT（最低造膜温度）が0～60℃の樹脂微粒子を用いること、熱可塑性樹脂の連続層を有する支持体を持ちいることにより、その効果をより一層発揮できることを見いだしたものである。



## 【 0 0 2 8 】

以下、本発明の詳細について説明する。

請求項 1 に係る発明においては、支持体上に、少なくとも 1 層の空隙型の受像層を有する受像シートに、少なくとも樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有するインクを画像様に付与するインクジェット記録方法として、インク中の樹脂微粒子の粒子径分布における  $D_{L10}$  と、該受像層を水銀ポロシメーターで測定した時の空隙の細孔径分布における  $D_{M50}$  との差 ( $D_{L10} - D_{M50}$ ) が、170 nm 以下であることが特徴であり、請求項 2 に係る発明においては  $D_{L10} - D_{M50}$  が 65 nm 以下であることが好ましく、請求項 3 に係る発明においては  $D_{L10} - D_{M50}$  が 0 nm 以上であることが好ましく、請求項 4 に係る発明においては  $D_{L10} - D_{M50}$  が 20 nm 以上であることが好ましい。また、請求項 5 に係る発明においてはインク中の樹脂微粒子の粒子径分布の多分散指数が、0.1～0.3 であることが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

はじめに、本発明に係るインク中の樹脂微粒子の粒子径分布における  $D_{L10}$ 、及びインク中の樹脂微粒子の粒子径分布の多分散指数の測定方法について説明する。

## 【 0 0 3 0 】

本発明でいう樹脂微粒子の  $D_{L10}$  値及び多分散指数 (PDI) とは、下記の定義によるものである。

## 【 0 0 3 1 】

本発明でいう多分散指数 (PDI: polydispersity index) とは、インク中に含まれる樹脂微粒子の粒径分布を定義する指数であり、これは下記式 (1) により定義されるものである。

## 【 0 0 3 2 】

式 (1)

$$PDI = (D_{L90} - D_{L10}) / D_{L50}$$

式 (1) において、 $D_{L90}$ 、 $D_{L50}$ 、 $D_{L10}$  は、それぞれ分布関数  $dG = F(D) \times dD$  の積分が、樹脂微粒子の全粒子数の 0.9 (90 個数%)、0.5 (5

0 個数%) 及び 0.1 (10 個数%) に等しい粒径を表す。なお、G は樹脂微粒子数、D は樹脂微粒子の粒径を表す。

#### 【0033】

上記関係式を、更に図を用いて説明する。

図 1 は、樹脂微粒子の粒径 (D) が横座標にプロットされ、与えられた寸法の各樹脂微粒子の粒子数関数 (G) が縦座標にプロットされている座標系において、インク中の樹脂微粒子の粒径分布関数の曲線を実線として示す。さらに、同じ座標系において、10%、50% および 90% 粒子数関数の点および粒径の関連する点  $D_{L10}$ 、 $D_{L50}$  および  $D_{L90}$  がクロスにより表されている分布関数の積分を破線曲線を示す。

#### 【0034】

上記関係式において、粒径分布が狭いほど、PDI はゼロに近づき、逆に、粒径分布が広い、つまり多分散性が大きいほど、PDI は大きくなる。

#### 【0035】

粒径分布は、慣用法で、例えば、樹脂微粒子を含むインクを透過型電子顕微鏡で観察し、無作為に粒子 1,000 個程度の長径を測定し、それより粒径分布曲線を作成したり、あるいは、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。具体的粒径測定装置としては、例えば、島津製作所製のレーザ回折式粒径測定装置 SLAD1100、粒径測定機 (HORIBA LA-920)、マルバーン社製ゼータサイザー 1000 等を挙げることができる。

#### 【0036】

また、受像層の空隙の細孔径分布における  $D_{M50}$  も、上記と同様の方法で、受容層の空隙部の細孔の分布関数  $dG = F(D) \times dD$  の積分を求め、空隙部の細孔の全数の 0.5 (50 個数%) に等しい粒径を表す。受像層の空隙の細孔径分布の測定方法としては、例えば、透過型電子顕微鏡で受容層表面を観察し、無作為に細孔 1,000 個程度の長径を測定し、それより粒径分布曲線を作成して求めることもできるが、本発明においては水銀ポロシメーター、詳しくは、島津ポアライザー 9220 型を用いて初期圧 0.1 MPa の条件下で測定して求めた値

を用いる。ただし、上記測定法にて、細孔のシグナルが出ない場合は、 $D_{M50}$ は0とする。

【0037】

また、請求項10に係る発明においては、受像層の平均面粗さが10nm以下であることが好ましい。

【0038】

以下、本発明でいう平均面粗さの測定方法について説明する。

本発明でいう平均面粗さとは、受像シート上の受像層の微小面積における微小な凹凸状態を表すもので、JISB-0601に規定される方法に従って測定され、本発明では、原子間力顕微鏡（AFM）で求めた値を用いる。なお、受像層の平均面粗さは、印字される前の白紙状態での受像層表面（印字面側）を測定した値である。

【0039】

以下、原子間力顕微鏡を用いた測定方法の一例を示す。

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy：AFM）は、セイコーインスツルメンツ社製SPI3800NプローブステーションおよびSPA400多機能型ユニットを使用し、約1cm角の大きさに切り取った試料を、ピエゾスキャナー上の水平な試料台上にセットし、カンチレバーを試料表面にアプローチし、原子間力が働く領域に達したところで、XY方向にスキャンし、その際の試料の凹凸をZ方向のピエゾの変位でとらえる。ピエゾスキャナーは、XY20 $\mu$ m、Z2 $\mu$ mが走査可能なものを使用する。カンチレバーは、セイコーインスツルメンツ社製シリコンカンチレバーSI-DF20で、共振周波数120～150kHz、バネ定数12～20N/mのものを扱い、DFMモード（Dynamic Force Mode）で測定する。測定領域2 $\mu$ m角を、1（or2）視野、走査周波数1Hzで測定する。また、得られた三次元データを最小二乗近似することにより、試料のわずかな傾きを補正し、基準面を求める。

【0040】

表面粗さの解析は、解析ソフトSPIwin（ver. 2.05D2、セイコ

ーインストルメント社製)の「解析」メニューより表面粗さ解析を呼び出し、得られた三次元データより平均面粗さを求める。

【0041】

測定により表された測定面は $Z = F(X, Y)$ で表す。 $(X, Y)$ の範囲は $(0, 0) \sim (X_{\max}, Y_{\max})$ となる。それを粗さ解析の対象となる指定面とすると、表面積 $S_0$ は次式で求められる。

【0042】

$$S_0 = X_{\max} \cdot Y_{\max}$$

指定面内の $Z$ データの平均値を $Z_0$ とすると、 $Z = Z_0$ となる平面を基準面とすると、 $Z_0$ は次式で求められる。

【0043】

【数1】

$$Z_0 = \frac{1}{S_0} \int_0^{Y_{\max}} \int_0^{X_{\max}} F(X, Y) dX dY$$

【0044】

別途JIS B601で中心線平均粗さ( $R_a$ )は、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さ $L$ の部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線の方を $X$ 軸、縦倍率の方( $X$ 軸に垂直)を $Y$ 軸とし、粗さ曲線を $Y = F(X)$ とおいたとき、

【0045】

【数2】

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |F(X)| dX$$

【0046】

で与えられる値と定義されている。

この中心線平均粗さ $R_a$ を、測定面に対して適応できるように三次元に拡張したものを平均面粗さ $R_{a1}$ と定義し、基準面から指定面までの偏差の絶対値を平

均した値と表現でき、次式で与えられる。

【 0 0 4 7 】

【数 3】

$$Ra_1 = \frac{1}{S_0} \int_0^{Y_{\max}} \int_0^{X_{\max}} |F(X, Y) - Z_0| dXdY$$

【 0 0 4 8 】

本発明においては、受像層の平均面粗さは、好ましくは 0. 1 ~ 1 0 n m である。

【 0 0 4 9 】

本発明において、 $(D_{L10} - D_{M50})$  の値を本発明で規定する範囲にするには、本発明に係る樹脂微粒子の種類、平均粒径、添加量、あるいは特定の最低造膜温度を有する樹脂微粒子を適宜選択することにより達成することができる。

【 0 0 5 0 】

次いで本発明に係る樹脂微粒子について説明する。

本発明において、インク中に添加する樹脂微粒子は、媒質中、例えば、水中に分散状態にあるポリマー粒子を指し、ラテックスとも呼ばれている。

【 0 0 5 1 】

上記樹脂微粒子は、各種ポリマーの水分散体の形態で用いることができる。具体的には、アクリル系、スチレンーアクリル系、アクリロニトリルーアクリル系、酢酸ビニル系、酢酸ビニルーアクリル系、酢酸ビニルー塩化ビニル系、ポリウレタン系、シリコンーアクリル系、アクリルシリコン系、ポリエステル系、エポキシ系の各ポリマーを挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

通常これらの樹脂微粒子は、乳化重合法によって得られる。そこで用いられる界面活性剤、重合開始剤等については、常法で用いられるものを用いれば良い。樹脂微粒子の合成法に関しては、米国特許第 2, 8 5 2, 3 6 8 号、同 2, 8 5 3, 4 5 7 号、同 3, 4 1 1, 9 1 1 号、同 3, 4 1 1, 9 1 2 号、同 4, 1 9 7, 1 2 7 号、ベルギー特許第 6 8 8, 8 8 2 号、同 6 9 1, 3 6 0 号、同 7 1

2, 8 2 3 号、特公昭 4 5 - 5 3 3 1 号、特開昭 6 0 - 1 8 5 4 0 号、同 5 1 - 1 3 0 2 1 7 号、同 5 8 - 1 3 7 8 3 1 号、同 5 5 - 5 0 2 4 0 号等に詳しく記載されている。

【 0 0 5 3 】

請求項 6 に係る発明においては、樹脂微粒子の平均粒径が 1 0 ~ 1 5 0 n m であることが好ましく、より好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 n m である。

【 0 0 5 4 】

樹脂微粒子の平均粒径は、前述のような光散乱方式やレーザードップラー方式を用いた市販の粒径測定装置、例えば、ゼータサイザー 1 0 0 0 (マルバーン社製) 等を用いて、簡便に求めることができる。

【 0 0 5 5 】

請求項 3 に係る発明においては、樹脂微粒子のインク中での含有量が、0. 2 ~ 1 0 質量%であることが好ましく、さらに好ましくは 0. 5 ~ 5 質量%である。樹脂微粒子の添加量が 0. 2 質量%以上であれば、褪色性に対しより十分な効果を発揮することができ、1 0 質量%以下であれば、インク吐出性のより安定となり、更に保存中でのインク粘度の上昇を抑制することができより好ましい。

【 0 0 5 6 】

請求項 9 に係る発明では、樹脂微粒子の最低造膜温度 (M F T) が、0 ~ 6 0 ℃であることが好ましい。本発明においては、樹脂微粒子の最低造膜温度をコントロールするため、造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は、可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物 (通常有機溶媒) であり、例えば「合成ラテックスの化学 (室井宗一著、高分子刊行会発行 (1 9 7 0) ) 」に記載されている。

【 0 0 5 7 】

また、本発明においては、上記樹脂微粒子をインクの他に、受像シートの受容層に添加することが好ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明に係るインクには、上記の樹脂微粒子の他に、少なくとも水溶性染料、水及び有機溶剤を含有している。

【 0 0 5 9 】

本発明で用いることのできる水溶性染料としては、例えば、アゾ染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノン染料、フタロシアニン染料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料等を挙げることができ、その具体的化合物を以下に示す。ただし、これら例示した化合物に限定されるものではない。

【 0 0 6 0 】

〔 C. I. アシッドイエロー 〕

1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、42、44、49、59、61、65、67、72、73、79、99、104、110、114、116、118、121、127、129、135、137、141、143、151、155、158、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、220、230、232、235、241、242、246

〔 C. I. アシッドオレンジ 〕

3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168

〔 C. I. アシッドレッド 〕

1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、82、88、97、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415

〔 C. I. アシッドバイオレット 〕

17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、102、109、126

〔C. I. アシッドブルー〕

1、7、9、15、23、25、40、62、72、74、80、83、90、  
92、103、104、112、113、114、120、127、128、  
129、138、140、142、156、158、171、182、185、  
193、199、201、203、204、205、207、209、220、  
221、224、225、229、230、239、249、258、260、  
264、278、279、280、284、290、296、298、300、  
317、324、333、335、338、342、350

〔C. I. アシッドグリーン〕

9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、  
81、84、104、108、109

〔C. I. アシッドブラウン〕

2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、  
248、282、283、289、294、297、298、301、355、  
357、413

〔C. I. アシッドブラック〕

1、2、3、24、26、31、50、52、58、60、63、107、1  
09、112、119、132、140、155、172、187、188、1  
94、207、222

〔C. I. ダイレクトイエロー〕

8、9、10、11、12、22、27、28、39、44、50、58、8  
6、87、98、105、106、130、132、137、142、147、  
153

〔C. I. ダイレクトオレンジ〕

6、26、27、34、39、40、46、102、105、107、118

〔C. I. ダイレクトレッド〕

2、4、9、23、24、31、54、62、69、79、80、81、83  
、84、89、95、212、224、225、226、227、239、24  
2、243、254



〔C. I. ダイレクトバイオレット〕

9、35、51、66、94、95

〔C. I. ダイレクトブルー〕

1、15、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106  
、108、160、168、189、192、193、199、200、201  
、202、203、218、225、229、237、244、248、251  
、270、273、274、290、291

〔C. I. ダイレクトグリーン〕

26、28、59、80、85

〔C. I. ダイレクトブラウン〕

44、106、115、195、209、210、222、223

〔C. I. ダイレクトブラック〕

17、19、22、32、51、62、108、112、113、117、1  
18、132、146、154、159、169

〔C. I. ベイシックイエロー〕

1、2、11、13、15、19、21、28、29、32、36、40、4  
1、45、51、63、67、70、73、91

〔C. I. ベイシックオレンジ〕

2、21、22

〔C. I. ベイシックレッド〕

1、2、12、13、14、15、18、23、24、27、29、35、3  
6、39、46、51、52、69、70、73、82、109

〔C. I. ベイシックバイオレット〕

1、3、7、10、11、15、16、21、27、39

〔C. I. ベイシックブルー〕

1、3、7、9、21、22、26、41、45、47、52、54、65、  
69、75、77、92、100、105、117、124、129、147、  
151

〔C. I. ベイシックグリーン〕

1、4

〔C. I. ベイシックブラウン〕

1

〔C. I. リアクティブイエロー〕

2、3、7、15、17、18、22、23、24、25、27、37、39、  
42、57、69、76、81、84、85、86、87、92、95、102、  
105、111、125、135、136、137、142、143、145、  
151、160、161、165、167、168、175、176

〔C. I. リアクティブオレンジ〕

1、4、5、7、11、12、13、15、16、20、30、35、56、  
64、67、69、70、72、74、82、84、86、87、91、92、  
93、95、107

〔C. I. リアクティブレッド〕

2、3、5、8、11、21、22、23、24、28、29、31、33、  
35、43、45、49、55、56、58、65、66、78、83、84、  
106、111、112、113、114、116、120、123、124、  
128、130、136、141、147、158、159、171、174、  
180、183、184、187、190、193、194、195、198、  
218、220、222、223、228、235

〔C. I. リアクティブバイオレット〕

1、2、4、5、6、22、23、33、36、38

〔C. I. リアクティブブルー〕

2、3、4、5、7、13、14、15、19、21、25、27、28、29、  
38、39、41、49、50、52、63、69、71、72、77、79、  
89、104、109、112、113、114、116、119、120、  
122、137、140、143、147、160、161、162、163、  
168、171、176、182、184、191、194、195、198、  
203、204、207、209、211、214、220、221、222、  
231、235、236

〔C. I. リアクティブグリーン〕

8、12、15、19、21

〔C. I. リアクティブブラウン〕

2、7、9、10、11、17、18、19、21、23、31、37、43、46

〔C. I. リアクティブブラック〕

5、8、13、14、31、34、39

等が挙げられ、これら上記に列挙した染料は、「染色ノート第21版」（出版；色染社）等に記載されている。

【0061】

これら水溶性染料のなかでもフタロシアニン染料が好ましい。

フタロシアニン染料としては、無置換あるいは中心元素を有するものが挙げられ、中心元素としては金属、非金属のものが挙げられ、好ましくは銅であり、より好ましくはC. I. ダイレクトブルー199が挙げられる。

【0062】

本発明で用いることのできる有機溶媒は、特に制限はないが、水溶性の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ブ

ロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、スルホン酸塩類(例えば1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

本発明に係るインクにおいて、各種の界面活性剤を用いることができる。本発明で用いることのできる各界面活性剤として、特に制限はないが、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

## 【 0 0 6 4 】

また、本発明におけるインク中に、高分子界面活性剤も用いることができ、例えば、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン

ーアクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体等を挙げることができる。

## 【 0 0 6 5 】

本発明に係るインクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭 5 7 - 7 4 1 9 3 号、同 5 7 - 8 7 9 8 8 号及び同 6 2 - 2 6 1 4 7 6 号に記載の紫外線吸収剤、特開昭 5 7 - 7 4 1 9 2 号、同 5 7 - 8 7 9 8 9 号、同 6 0 - 7 2 7 8 5 号、同 6 1 - 1 4 6 5 9 1 号、特開平 1 - 9 5 0 9 1 号及び同 3 - 1 3 3 7 6 号等に記載されている退色防止剤、特開昭 5 9 - 4 2 9 9 3 号、同 5 9 - 5 2 6 8 9 号、同 6 2 - 2 8 0 0 6 9 号、同 6 1 - 2 4 2 8 7 1 号および特開平 4 - 2 1 9 2 6 6 号等に記載されている蛍光増白剤等を挙げることができる。

## 【 0 0 6 6 】

次いで、本発明に係る受像シートについて説明する。

一般に、受像層としては、大きく分けて膨潤型と空隙型があるが、本発明においては、最表層が空隙構造を有する受像シートを用いることが好ましい。最外層以外の受像層は、空隙型でも、またそれらの兼用されたものでも良い。

## 【 0 0 6 7 】

以下、空隙型受像層について、更に詳しく説明する。

空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。従来より、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、二種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子および親

水性または疎水性樹脂を含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、受像シートを水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬し、固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して、概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、固体微粒子の間に空隙を形成する方法等が知られている。本発明においては、空隙層に、平均粒径が100nm以下の各種無機固体微粒子を含有させることによって形成されることが、特に好ましい。

## 【0068】

上記の目的で使用される無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、シリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

## 【0069】

無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を測定し、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

## 【0070】

無機微粒子としては、シリカ、及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましい。

## 【0071】

本発明で好ましく用いることのできるシリカとしては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ或いは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用

いられるが、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカが好ましく、中でも気相法により合成された微粒子シリカは、高い空隙率が得られるだけでなく、染料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに、粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。

## 【 0 0 7 2 】

無機微粒子は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

無機微粒子は、その粒径が 1 0 0 n m 以下であることが好ましい。例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機微粒子の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、1 0 0 n m 以下のものが好ましく、より好ましくは 4 ～ 5 0 n m、最も好ましくは 4 ～ 2 0 n m である。

## 【 0 0 7 4 】

最も好ましく用いられる、一次粒子の平均粒径が 4 ～ 2 0 n m である気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本アエロジル社製のアエロジルが市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に、例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームインダクターミキサーなどにより、容易に吸引分散することで、比較的容易に一次粒子まで分散することができる。

## 【 0 0 7 5 】

本発明においては、受像層に水溶性バインダーを含有することができる。本発明で用いることのできる水溶性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラギーナン（ $\kappa$ 、 $\iota$ 、 $\lambda$  等）、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの水溶性バインダーは、二種以上併用することも可能である。

【 0 0 7 6 】

本発明で好ましく用いられる水溶性バインダーは、ポリビニルアルコールである。

【 0 0 7 7 】

本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【 0 0 7 8 】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が 1, 0 0 0 以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が 1, 5 0 0 ~ 5, 0 0 0 のものが好ましく用いられる。また、ケン化度は、7 0 ~ 1 0 0 % のものが好ましく、8 0 ~ 9 9 . 5 % のものが特に好ましい。

【 0 0 7 9 】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭 6 1 - 1 0 4 8 3 号に記載されているような、第一〜三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【 0 0 8 0 】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（2-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】



カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

## 【0082】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平1-206088号に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号および同63-307979号に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

## 【0083】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号に記載されている疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど二種類以上を併用することもできる。

## 【0084】

受像層で用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機顔料の種類、水溶性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には、受像シート1m<sup>2</sup>当たり、通常5～30g、好ましくは10～25gである。

## 【0085】

また、受像層に用いられる無機微粒子と水溶性バインダーの比率は、質量比で通常2：1～20：1であり、特に、3：1～10：1であることが好ましい。

## 【0086】

また、分子内に第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性の水溶性ポリマーを含有しても良く、受像シート1m<sup>2</sup>当たり通常0.1～10g、好ましくは0.2～5gの範囲で用いられる。

## 【0087】

空隙層において、空隙の総量（空隙容量）は受像シート  $1\text{ m}^2$  当り  $20\text{ ml}$  以上であることが好ましい。空隙容量が  $20\text{ ml} / \text{m}^2$  未満の場合、印字時のインク量が少ない場合には、インク吸収性は良好であるものの、インク量が多くなるとインクが完全に吸収されず、画質を低下させたり、乾燥性の遅れを生じるなどの問題が生じやすい。

## 【 0 0 8 8 】

インク保持能を有する空隙層において、固形分容量に対する空隙容量を空隙率という。本発明において、空隙率を  $50\%$  以上にすることが、不必要に膜厚を厚くさせないで空隙を効率的に形成できるので好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

本発明に係る受像シートにおいては、硬化剤を使用することが好ましい。硬化剤は、受像シート作製の任意の時期に添加することができ、例えば、受像層形成用の塗布液中に添加しても良い。

## 【 0 0 9 0 】

本発明において、硬膜剤を使用する場合には、受像層形成後に、水溶性バインダーの硬化剤を供給する方法を単独で用いても良いが、好ましくは、上述の硬化剤を受像層形成用の塗布液中に添加する方法と併用して用いることである。

## 【 0 0 9 1 】

本発明で用いることのできる硬化剤としては、水溶性バインダーと硬化反応を起こすものであれば特に制限はないが、ホウ酸及びその塩が好ましいが、その他にも公知のものが使用でき、一般的には水溶性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは水溶性バインダーが有する異なる基同士の間を促進するような化合物であり、水溶性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。硬化剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬化剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ジグリシジルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬化剤（ホルムアルデヒド、グリオキザール等）、活性ハロゲン系硬化剤（2, 4-ジクロロ-4-ヒドロ

キシ-1, 3, 5-スートリアジン等)、活性ビニル系化合物(1, 3, 5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等)、アルミニウム明礬等が挙げられる。

## 【0092】

ホウ酸またはその塩とは、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことをいい、具体的には、オルトホウ酸、二ホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸および八ホウ酸およびそれらの塩が挙げられる。

## 【0093】

硬化剤としてのホウ素原子を有するホウ酸およびその塩は、単独の水溶液でも、また、2種以上を混合して使用しても良い。特に好ましいのはホウ酸とホウ砂の混合水溶液である。

## 【0094】

ホウ酸とホウ砂の水溶液は、それぞれ比較的希薄水溶液でしか添加することが出来ないが両者を混合することで濃厚な水溶液にすることが出来、塗布液を濃縮化する事が出来る。また、添加する水溶液のpHを比較的自由にコントロールすることが出来る利点がある。

## 【0095】

上記硬化剤の総使用量は、上記水溶性バインダー1g当たり1~600mgが好ましい。

## 【0096】

本発明で用いることのできる支持体としては、従来から受像シートに用いられている支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙およびキャストコート紙などの紙支持体、プラスチック支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、これらを張り合わせた複合支持体等を、適宜選択して用いることができるが、請求項11に係る発明においては、用いる支持体が、熱可塑性樹脂の連続層を有していることが好ましい。本発明においては、プラスチック支持体又は両面を熱可塑性樹脂としてポリオレフィンで被覆した紙支持体であることが、より酸化性ガス耐性に優れるため、特に好ましい。これらの非吸収性支持体は、記録画像が写真画質に近く、かつ低コストで高品質の画像が得られるため、特に好まし

い。

【 0 0 9 7 】

以下、原紙支持体の両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体について説明する。

【 0 0 9 8 】

紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて、木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSPおよびまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【 0 0 9 9 】

上記パルプには、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、四級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【 0 1 0 0 】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。原紙の坪量は、30～250g/m<sup>2</sup>が好ましく、特に50～200g/m<sup>2</sup>が好ましい。原紙の厚さは40～250μmが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して、高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m<sup>2</sup>（JIS-P-8118）が一般的である。更に、原紙剛度はJIS

－P－8143に規定される条件で20～200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズ剤と同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS－P－8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0101】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他にLLDPE（リニアローデンシティーポリエチレン）やポリプロピレン等も一部使用することができる。特に、受像層側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広く行われているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して通常3～20質量%、好ましくは4～13質量%である。

【0102】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って、通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で利用できる。

【0103】

原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、空隙層やバック層を設けた後、低温および高温下でのカールを最適化するように選択されるが、通常、空隙層側のポリエチレン層が20～40 $\mu$ m、バック層側が10～30 $\mu$ mの範囲である。

【0104】

更に、上記ポリエチレンで被覆紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

【0105】

1. 引っ張り強さ：JIS－P－8113で規定される強度で、縦方向が20～300N、横方向が10～200Nであることが好ましい
2. 引き裂き強度：JIS－P－8116に規定される方法で、縦方向が0.

1 ～ 2 0 N、横方向が 2 ～ 2 0 N が好ましい

3. 圧縮弾性率  $\geq 98.1 \text{ MPa}$

4. 表面ベック平滑度：J I S - P - 8 1 1 9 に規定される条件で、2 0 秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

5. 表面粗さ：J I S - B - 0 6 0 1 に規定される表面粗さが、基準長さ 2.5 mm 当たり、最大高さは  $10 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい

6. 不透明度：J I S - P - 8 1 3 8 に規定された方法で測定したとき、8 0 % 以上、特に 8 5 ～ 9 8 % が好ましい

7. 白さ：J I S - Z - 8 7 2 9 で規定される  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  が、 $L^* = 80 \sim 95$ 、 $a^* = -3 \sim +5$ 、 $b^* = -6 \sim +2$  であることが好ましい

8. 表面光沢度：J I S - Z - 8 7 4 1 に規定される 6 0 度鏡面光沢度が、1 0 ～ 9 5 % であることが好ましい

9. クラーク剛直度：受像シートの搬送方向のクラーク剛直度が  $50 \sim 300 \text{ cm}^2 / 100$  である支持体が好ましい

10. 中紙の含水率：中紙に対して、通常 2 ～ 1 0 0 質量%、更には 2 ～ 6 質量% であることが好ましい

また、本発明で用いることのできるプラスチック支持体は、透明であっても不透明であってもよく、種々の樹脂フィルムを用いることができ、ポリオレフィンフィルム（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリ塩化ビニル、3 酢酸セルロース等を用いることができ、好ましくはポリエステルフィルムである。ポリエステルフィルム（以降ポリエステルと称す）としては、特に限定されるものではないが、ジカルボン酸成分とジオール成分を主要な構成成分とするフィルム形成性を有するポリエステルであることが好ましい。主要な構成成分のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボ

ン酸などを挙げることができる。また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシエチルエーテル、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ハイドロキノン、シクロヘキサンジオールなどを挙げることができる。これらを主要な構成成分とするポリエステルの中でも透明性、機械的強度、寸法安定性などの点から、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸や2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジオール成分として、エチレングリコールや1, 4-シクロヘキサンジメタノールを主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。中でも、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートを主要な構成成分とするポリエステルや、テレフタル酸と2, 6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールからなる共重合ポリエステル、およびこれらのポリエステルの二種以上の混合物を主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。

## 【0106】

次に、本発明に係る受像シートの製造方法について説明する。

受像シートの製造方法としては、受像層を含む各構成層を、各々単独にあるいは同時に、公知の塗布方式から適宜選択して、支持体上に塗布、乾燥して製造することができる。塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第2, 761, 419号、同第2, 761, 791号公報に記載のホッパーを使用するスライドビード塗布方法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

## 【0107】

同時重層塗布を行う際の各塗布液の粘度としては、スライドビード塗布方式を用いる場合には、5～100 mPa・sの範囲が好ましく、さらに好ましくは10～50 mPa・sの範囲である。また、カーテン塗布方式を用いる場合には、5～1200 mPa・sの範囲が好ましく、さらに好ましくは25～500 mPa・sの範囲である。

a・s の範囲である。

【0108】

また、塗布液の15℃における粘度としては、100 mPa・s以上が好ましく、100～30,000 mPa・sがより好ましく、さらに好ましくは3,000～30,000 mPa・sであり、最も好ましいのは10,000～30,000 mPa・sである。

【0109】

塗布および乾燥方法としては、塗布液を30℃以上に加温して、同時重層塗布を行った後、形成した塗膜の温度を1～15℃に一旦冷却し、10℃以上で乾燥することが好ましい。塗布液調製時、塗布時及び乾燥時において、最表層に含まれる熱可塑性樹脂が製膜しないように、該熱可塑性樹脂のT<sub>g</sub>以下の温度で塗布液の調製、塗布、乾燥することが好ましい。より好ましくは、乾燥条件として、湿球温度5～50℃、膜面温度10～50℃の範囲の条件で行うことである。また、塗布直後の冷却方式としては、形成された塗膜均一性の観点から、水平セット方式で行うことが好ましい。

【0110】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0111】

実施例1

《受像シートの作製》

下記の方法に従って、受像シート1、2を作製した。

【0112】

〔受像シート1の作製〕

（支持体1の作製）

含水率が6%、坪量が200 g/m<sup>2</sup>の写真用原紙の裏面側に、押し出し塗布法により密度が0.92の低密度ポリエチレンを35 μmの厚さで塗布した。次いで、表面側にアナターゼ型酸化チタンを5.5%含有する密度が0.92の低



密度ポリエチレンを  $40\ \mu\text{m}$  の厚さで押し出し塗布法で塗布して両面をポリエチレンで被覆した支持体を作製した。表側にコロナ放電を行いポリビニルアルコールからなる下引き層を  $0.03\ \text{g}/\text{m}^2$ 、裏面にもコロナ放電を行った後ラテックス層を  $0.12\ \text{g}/\text{m}^2$  に成るように塗布した。

## 【 0 1 1 3 】

(各分散液の調製)

## 〈シリカ分散液－１の調製〉

一次粒子の平均粒径が約  $12\ \text{nm}$  の気相法シリカ（トクヤマ製：レオロシール Q S - 2 0） $160\ \text{kg}$  を、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサー T D S を用いて、硝酸で p H を 2. 5 に調整した  $480\ \text{L}$  の純水（エタノール  $10\ \text{L}$  を含有）中に室温で吸引分散した後、全量を  $600\ \text{L}$  に純水で仕上げて、シリカ分散液－１を調製した。

## 【 0 1 1 4 】

## 〈シリカ分散液－２の調製〉

カチオン性ポリマー（H P - 1）を  $2.12\ \text{kg}$ 、エタノールを  $2.2\ \text{L}$ 、n - プロパノールを  $1.1\ \text{L}$  含有する水溶液（p H = 2. 3） $15\ \text{L}$  に、上記シリカ分散液－１の  $60.0\ \text{L}$  を攪拌しながら添加し、次いで、ホウ酸  $320\ \text{g}$  とホウ砂  $190\ \text{g}$  を含有する水溶液  $8.0\ \text{L}$  を添加し、サンノブコ株式会社消泡剤 S N 3 8 1 を  $2\ \text{g}$  含有する水溶液  $200\ \text{ml}$  を添加した。

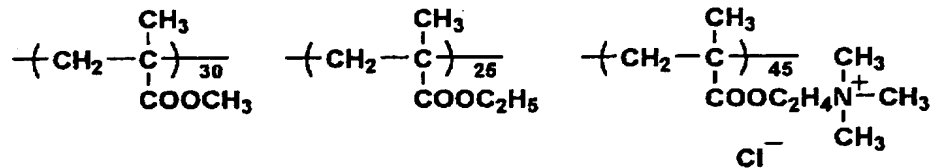
## 【 0 1 1 5 】

この混合液を三和工業株式会社製高圧ホモジナイザーで分散し、全量を純水で  $85\ \text{L}$  に仕上げて、シリカ分散液－２を調製した。

## 【 0 1 1 6 】

【化 1】

カチオン性ポリマー(HP-1)



【0 1 1 7】

(塗布液の調製)

〈塗布液-1の調製〉

650mlの上記シリカ分散液-2を40℃で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合して、塗布液-1を調製した。

【0 1 1 8】

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA203)の

10%水溶液 6ml

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA235)の

5%水溶液 260ml

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA245)の

5%水溶液 95ml

界面活性剤(S-1)30%溶液 4ml

アニオン性蛍光増白剤(チバスペシャリティーケミカルズ製;UVITEX

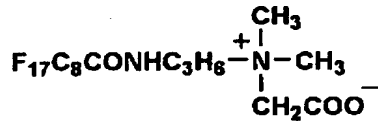
NFW LIQUID9)の10%液 10ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。塗布液のpHは約4.5であった。

【0 1 1 9】

## 【化 2】

## 界面活性剤(S-1)



## 【0 1 2 0】

## (受像シートの作製)

前記作製した支持体 1 に、上記塗布液-1 を湿潤膜厚が 1 4 0 μ m になるように塗布し、約 7℃ に一度冷却した後、2 0 ～ 6 5℃ の風を吹き付けて乾燥し、受像シート 1 を作製した。

## 【0 1 2 1】

以上のようにして作製した受像シート 1 の記録面側の、原子間力顕微鏡を用いて測定した平均面粗さは、3. 6 n m であった。また、水銀ポロシメーター（島津ポアライザー 9 2 2 0 型）を用いて、初期圧 0. 1 M P a の条件下で測定して求めた  $D_{M50}$  は、3 0 n m であった。

## 【0 1 2 2】

## 〔受像シート 2 の作製〕

上記受像シート 1 の作製において、シリカ分散液-1 に代えて、下記シリカ分散液-3 を用いた以外は同様にして、受像シート 2 を作製した。

## 【0 1 2 3】

## 〈シリカ分散液-3 の調製〉

一次粒子の平均粒径が約 7 n m の気相法シリカ（日本アエロジル社製：アエロジル 3 0 0）1 6 0 k g を、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサー T D S を用いて、硝酸で p H を 2. 5 に調整した 4 8 0 L の純水（エタノール 1 0 L を含有）中に室温で吸引分散した後、全量を 6 0 0 L に純水で仕上げて、シリカ分散液-3 を調製した。

## 【0 1 2 4】

なお、受像シート 2 の記録面側の原子間力顕微鏡を用いて測定した平均面粗さ

は 3.3 nm であり、水銀ポロシメーター（島津ポアライザー 9220 型）を用いて、初期圧 0.1 MPa の条件下で測定して求めた  $D_{M50}$  は、23 nm であった。

【0125】

《染料インクの調製》

以下の方法に従って、染料インク 1～8 を調製した。

【0126】

（染料インク 1 の調製）

C. I. Direct Blue 199	3 質量%
ジエチレングリコール	25 質量%
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	0.01 質量%
樹脂微粒子：SF150（*1）	2 質量%

水で全量を 100 質量% に仕上げて、染料インク 1 を調製した。

【0127】

\*1：SF150（ウレタン樹脂微粒子；スーパーフレックス 150 MFT = 5℃ 平均粒径 = 91 nm 第一工業製薬社製）

なお、SF150 の  $D_{L10}$ 、 $D_{L50}$  及び多分散指数を、レーザードップラー方式のマルバーン社製ゼータサイザー 1000 で測定した結果、 $D_{L10} = 60$  nm、 $D_{L50} = 91$  nm、多分散指数 = 0.203 であった。

【0128】

（染料インク 2～8 の調製）

上記染料インク 1 において、樹脂微粒子である SF150 に代えて、表 1 に記載の各樹脂微粒子を用いた以外は同様にして、染料インク 2～8 を調製した。

【0129】

なお、染料インク 2～8 の調製に用いた各樹脂微粒子の詳細は、以下の通りである。

【0130】

SF420：ウレタン樹脂微粒子（スーパーフレックス 420 MFT = 20℃ 第一工業製薬社製）

E-2500：ウレタン樹脂微粒子（EシリーズE2500 MFT=40℃  
第一工業製薬社製）

E-4000：ウレタン樹脂微粒子（EシリーズE4000 MFT=5℃  
第一工業製薬社製）

AD57：アクリル樹脂微粒子（ヨドゾールAD57 MFT=60℃ 日本  
エヌエスシー社製）

KD81B：アクリル樹脂微粒子（ヨドゾールKD81B MFT=20℃  
日本エヌエスシー社製）

GD900：スチレン-アクリル樹脂微粒子（ヨドゾールGD900 MFT  
=-15℃ 日本エヌエスシー社製）

AE173：アクリル樹脂微粒子（MTF=80℃ JSR社）

【0131】

【表1】

染料インク番号	樹脂微粒子				
	名称	DL10(nm)	DL50(nm)	多分散指数	MFT(℃)
1	SF150	60	91	0.203	5
2	AE173	62	70	0.102	80
3	AD57	90	130	0.061	60
4	GD900	96	124	0.061	-15
5	SF420	30	54	0.427	20
6	KD81B	135	161	0.101	20
7	E-2500	200	349	1.00	40
8	E-4000	233	341	1.00	5

【0132】

# 《インクジェット画像形成》

プリンターとして、セイコーエプソン社製のMJ800Cを用い、プリンターに装備されているインクカートリッジに、上記調製した染料インク1～8をそれぞれ装填し、表2に記載の各受像シートとの組み合わせにより、吐出量として10ml/m<sup>2</sup>となるようにベタの印字画像1～9を出力した。

【 0 1 3 3 】

《インクジェット画像の測定及び評価》

以上の様にして形成したシアン画像について、下記の方法に従って各測定及び評価を行った。

【 0 1 3 4 】

（酸化性ガス耐性の評価：褪色性）

各印字画像を、23℃でオゾン濃度が50ppmの環境下に120分間曝露させた後、曝露前後の反射濃度を光学濃度計（X-Rite社製X-Rite938）の赤色単色光で測定し、下式に従い画像残存率を求め、下記の基準に則り酸化性ガス耐性の評価を行った。

【 0 1 3 5 】

画像残存率＝曝露後の濃度／曝露前の濃度×100（％）

○：画像残存率が、90％以上である

△：画像残存率が、65％以上、90％未満である

×：画像残存率が、65％未満である

（カラーブリード耐性の評価）

カラーブリード耐性の評価は、印字したシアンのベタ画像について、白地とベタ画像との境界における色にじみの発生の有無を目視観察し、以下に示す基準に則り評価を行った。

【 0 1 3 6 】

○：ベタ画像境界部でほとんど色にじみの発生が認められない

△：ベタ画像境界部でわずかに色にじみが観察された

×：ベタ画像境界部で、かなり激しい境界色にじみが確認された

（画像光沢の評価）

銀塩写真同等の光沢が得られたか否かを判定するため、各印字画像サンプルを同じ画像のハロゲン化銀塩写真（光沢タイプ）と比較評価した。評価は20人の一般評価者による目視評価を行い、以下に記載の基準に則り判定した。

【 0 1 3 7 】

○：写真同等と評価した人が15人以上

△：写真同等と評価した人が 5 ～ 1 5 人未満

×：写真同等と評価した人が 5 人未満

以上により得られた結果を、表 2 に示す。

【 0 1 3 8 】

【表 2】

印字画像 番号	受像シート		インク(樹脂微粒子)		D <sub>L10</sub> -D <sub>50</sub>	各評価結果			備 考
	番号	D <sub>50</sub> (nm)	番号	D <sub>L10</sub> (nm)		酸化性ガス耐性	カラーブリード	画像光沢	
1	1	30	1	60	30	○	○	○	本発明
2	1	30	2	62	32	△	○	○	本発明
3	1	30	3	90	60	○	○	△	本発明
4	1	30	4	96	66	○	△	△	本発明
5	2	23	5	30	7	○	△	○	本発明
6	2	23	3	90	77	△	○	△	本発明
7	2	23	8	135	112	△	○	△	本発明
8	2	23	9	200	177	×	△	×	比較例
9	1	30	10	233	203	×	△	×	比較例

【0139】

表 2 より明らかなように、空隙型の受像層を有する受像シートの空隙の細孔径分布における D<sub>M50</sub> と、樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有し、イ



ンク中の樹脂微粒子の粒子径分布における $D_{L10}$ との差( $D_{L10} - D_{M50}$ )が170nm以下で印字した画像は、比較例に対して、酸化性ガス耐性、カラーブリード耐性及び画像の光沢に優れていることが分かる。更に、この効果は、平均粒径が10～150nm、又はMFTが0～60℃の樹脂微粒子を用いることにより、一層発揮されていることを確認することができた。

【0140】

#### 実施例 2

実施例 1 に記載の方法と同様にして、シアンインク (C) である染料インク 1 ～ 8 に代えて、イエローインク (Y)、マゼンタインク (M) 及びブラックインク (K) を用いて同様の評価を行った結果、いずれのインクにおいても、実施例 1 と同様の結果を得ることができた。

【0141】

#### 実施例 3

実施例 1 及び 2 で調製した Y、M、C、K の 4 色のインクと、各インク中の水溶性染料の添加量を 1/4 に調整した淡色の 4 色インク (Ly、Lm、Lc、Lk) の計 8 色のインクを、インクジェットプリンター (IGUAZU 1044SD コニカ社製) に装填し、実施例 1 で作製した受像シート 1 上に画像印字を行った結果、酸化性ガス耐性、カラーブリード耐性、光沢に優れた画像を得ることができた。

【0142】

#### 【発明の効果】

本発明により、酸化性ガス耐性 (耐褪色性)、カラーブリード耐性及び光沢性に優れたインクジェット記録方法を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明に係る $D_{L10}$ 、 $D_{L50}$ 、 $D_{L50}$ を表す樹脂微粒子粒径の分布関数曲線。

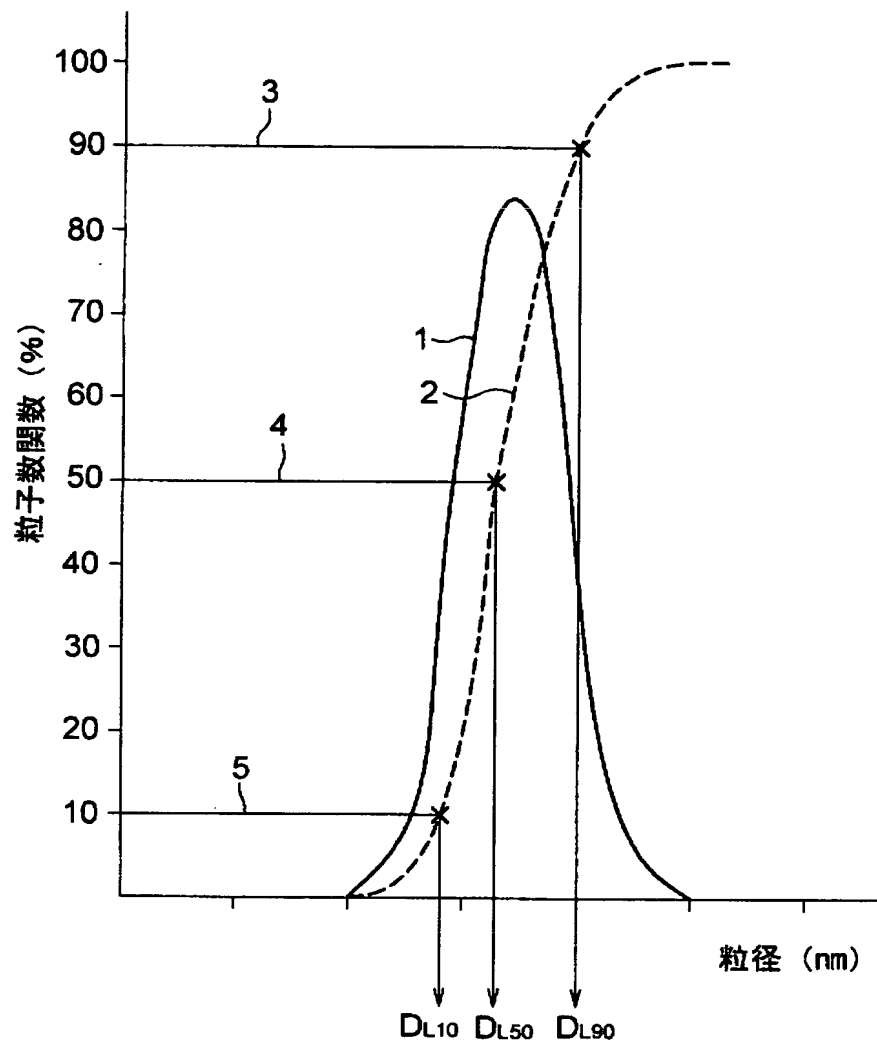
#### 【符号の説明】

- 1 樹脂微粒子の二次粒径分布関数
- 2 樹脂微粒子粒径の分布関数の積分曲線

- 3  $D_{L90}$ の表示
- 4  $D_{L10}$ の表示
- 5  $D_{L90} - D_{L10}$

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、酸化性ガス耐性（耐褪色性）、カラーブリード耐性及び光沢性に優れたインクジェット記録方法を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも1層の空隙型の受像層を有する受像シートに、少なくとも樹脂微粒子、水溶性染料、水及び有機溶媒を含有するインクを画像様に付与するインクジェット記録方法であって、該インク中の樹脂微粒子の粒子径分布における $D_{L10}$ と、該受像層を水銀ポロシメーターで測定した時の空隙の細孔径分布における $D_{M50}$ との差（ $D_{L10} - D_{M50}$ ）が、170nm以下であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-209539
受付番号	50201054859
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成14年 7月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月18日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社